

PCT/JP 99/02273

JP 99/2273

11.06.99

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 6月 1日

EU

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第151571号



出 願 人  
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

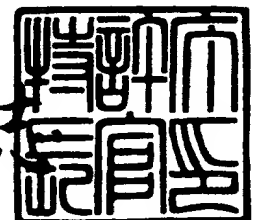
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

山 建 彦



出証番号 出証特平11-3046303

【書類名】 特許願  
【整理番号】 KEN-3494  
【提出日】 平成10年 6月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 20/18  
【発明の名称】 重合体及び重合体の製造方法  
【請求項の数】 30  
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1-2-80

鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1-2-80

鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 北野 健一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1-2-80

鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 藤田 雅幸

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平 10-151571

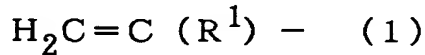
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び重合体の製造方法

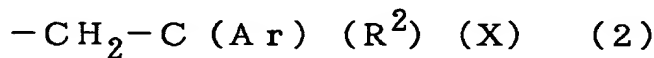
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一つの末端に一般式 1 :



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子あるいは炭素数 1~20 の炭化水素基である)

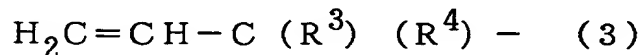
で表される基を持ち、もう一つの末端に一般式 2 :



(式中、Ar は置換基を持って構わないアリール基、 $\text{R}^2$ は水素原子あるいはメチル基、X は塩素、臭素、ヨウ素である)

で表される基を持つ重合体 (I) をリビングカチオン重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体。

【請求項 2】 一般式 1 の基が、一般式 3 :



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

で示される基であることを特徴とする請求項 1 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 3】 一般式 1 において  $\text{R}^1$  が水素である場合の請求項 1 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 4】 一般式 2 において  $\text{R}^2$  が水素である場合の請求項 1~3 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 5】 重合体 (I) が、スチレン系重合体である請求項 1~4 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 6】 重合体 (I) が、(メタ)アクリル系重合体である請求項 1~4 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 7】 重合体 (I) のガラス転移点が 25℃ 以上であることを特徴とする請求項 1~6 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 8】 重合体 (I) の重合体の数平均分子量が、500~10000

0である請求項1～7記載のマルチブロック共重合体。

【請求項9】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体（I）の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）の値が1.8以下である請求項1～8記載のマルチブロック共重合体。

【請求項10】重合体（I）が、制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする請求項1～9記載のマルチブロック共重合体。

【請求項11】重合体（I）が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項10記載のマルチブロック共重合体。

【請求項12】重合体（I）を製造する際の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄錯体である場合の請求項11記載のマルチブロック共重合体。

【請求項13】重合体（I）を製造する際の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項12記載のマルチブロック共重合体。

【請求項14】重合体（I）が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項10記載のマルチブロック共重合体。

【請求項15】重合体（I）が、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項11～13記載のマルチブロック共重合体。

【請求項16】重合体（I）が、アリルハロゲン化物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項15記載のマルチブロック共重合体。

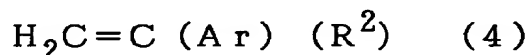
【請求項17】重合体（I）が、官能基含有開始剤から重合を開始して得られた重合体の末端に存在する開始剤由来の官能基を、一般式1で表される基に変換することにより製造されることを特徴とする請求項11～13記載のマルチブロック共重合体。

【請求項18】官能基含有開始剤中の官能基が、水酸基を有することを特徴

とする請求項 17 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 19】一般式 1 で表される基とイソシアネート基を併せ持つ化合物により水酸基を変換することを特徴とする請求項 18 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 20】重合体 (I) が、リビングラジカル重合の終了時に一般式 4 :



(式中、Ar は置換基を持って構わないアリール基、 $\text{R}^2$  は水素原子あるいはメチル基である)

で表されるモノマーを添加して重合させることにより、重合体末端に一般式 2 の基を導入することにより製造されることを特徴とする請求項 11 ~ 13 及び 15 ~ 19 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 21】リビングカチオン重合で製造される重合体鎖のガラス転移点が 25℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 20 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 22】重合体 (I) を、イソブチレンのリビングカチオン重合系に添加することを特徴とする請求項 21 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 23】リビングカチオン重合が 2 官能以上の開始剤から開始することを特徴とする請求項 1 ~ 22 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 24】リビングカチオン重合が、塩化メチレンを含まない溶媒中で実施されることを特徴とする請求項 1 ~ 23 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 25】リビングカチオン重合が、トルエンを含有する溶媒中で実施されることを特徴とする請求項 24 のマルチブロック共重合体。

【請求項 26】重合体 (I) をリビングカチオン重合の開始剤として用いることを特徴とする請求項 1 ~ 25 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 27】重合体 (I) をリビングカチオン重合の重合途中で添加することを特徴とする請求項 1 ~ 25 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 28】重合体 (I) をリビングカチオン重合の重合終了後に添加し、その時点あるいはその後にカチオン重合性のモノマーを添加することを特徴

とする請求項 1～25 記載のマルチブロック共重合体。

【請求項 29】請求項 1～28 記載の重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項 30】請求項 1～28 記載の重合体を主成分とする耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は片末端にリビングカチオン重合の成長末端が付加しうるアルケニル基を有し、もう片末端にリビングカチオン重合の開始剤となる基を有する重合体をリビングカチオン重合系に添加することによりマルチブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合方法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、カチオン重合を利用した場合は、成長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、カチオン重合の成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり、取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

【0003】

一方、ケネディら (特開昭 62-48704、特開昭 64-62308) は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸

と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。この方法は、いくつかの改良がなされ、日本ゼオン（特公平 7-59601）により、アミン類の添加により連続的なモノマー添加でブロック共重合体を得ることに成功している。この方法では塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体とスチレン重合体からなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が示されている。しかしながら、これら炭素数 1 又は 2 のハロゲン化炭化水素は取扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐのが困難であり、そのためには大がかりな装置が必要となりコスト上昇を招く、といった問題がある。一方、トルエン等の非ハロゲン系溶媒中での重合も可能ではあるが、モノマーによりその適正な極性は非常に微妙な調整が必要であり、反応性の異なる 2 種以上のモノマーを連続して重合する条件を設定することは非常に困難である。

【0004】

ブロック共重合体の中で、多くの重合体ブロックが結合したマルチブロック共重合体は、熱可塑性エラストマー等のブロック共重合体の性質を持ちながら、ABA 型等のブロック共重合体よりも分子量が高く、高強度や安定性等が期待される。しかし、このようなマルチブロック共重合体を製造することは通常の方法では容易ではない。

【0005】

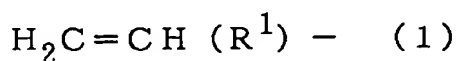
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とカチオン重合ポリマーとのマルチブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

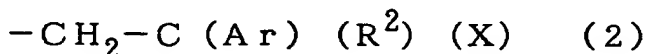
本発明は、一つの末端に一般式 1 :



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である)



で表される基を持ち、もう一つの末端に一般式2：

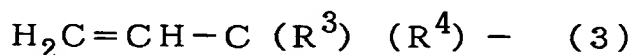


(式中、Arは置換基を持って構わないアリール基、 $\text{R}^2$ は水素原子あるいはメチル基、Xは塩素、臭素、ヨウ素である)

で表される基を持つ重合体(I)をリビングカチオン重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体である。

#### 【0007】

この重合体(I)の一般式1の基は、リビングカチオン重合の成長末端が付加し、一般式2の基は、リビングカチオン重合の開始剤となり、この結果として、マルチブロック共重合体が製造される。よって、一般式1の基は、リビングカチオン重合の成長末端が付加するが重合はしにくい末端が好ましく、一般式3：



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

で示される基が好ましい。

#### 【0008】

この重合体(I)は、好適には制御ラジカル重合、更に好ましくは、リビングラジカル重合により重合され、末端基は、その開始剤、あるいは官能基変換等により導入される。また、この重合体(I)は分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

重合体(I)を添加するリビングカチオン重合系については特に限定されないが、イソブチレン系モノマーを重合する系であることが好ましい。

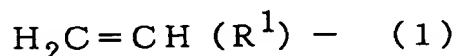
#### 【0009】

また、本発明のマルチブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

#### 【0010】

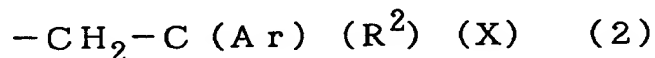
#### 【発明の実施の形態】

本発明は、一つの末端に一般式1：



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

で表される基を持ち、もう一つの末端に一般式2:

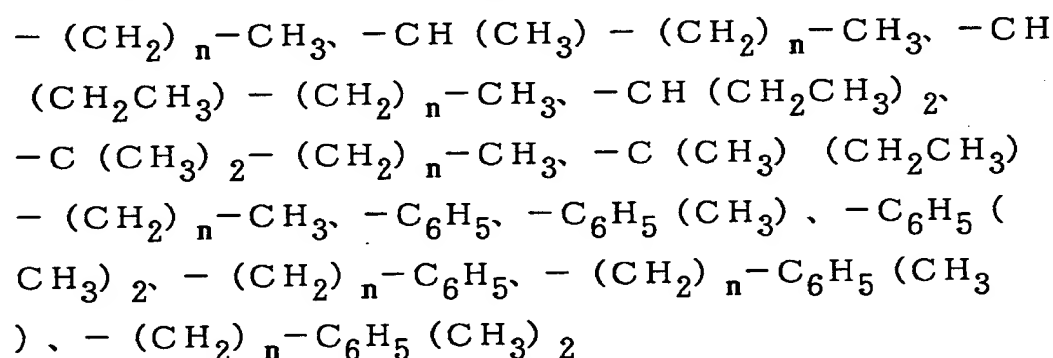


(式中、 $\text{Ar}$ は置換基を持って構わないアリール基、 $\text{R}^2$ は水素原子あるいはメチル基、 $\text{X}$ は塩素、臭素、ヨウ素である)

で表される基を持つ重合体(I)をリビングカチオン重合系に添加して製造されるマルチブロック共重合体である。

#### 【0011】

一般式1において、 $\text{R}^1$ は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。

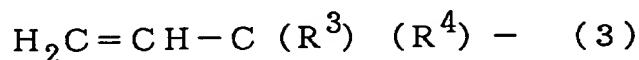


( $n$ は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

#### 【0012】

この重合体(I)の一般式1の基は、リビングカチオン重合の成長末端が付加し、一般式2の基は、リビングカチオン重合の開始剤となり、この結果として、マルチブロック共重合体が製造される。よって、一般式1の基は、リビングカチオン重合の成長末端が付加するが重合はしにくい末端が好ましく、一般式3:



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

で示される基が好ましい。

【0013】

一般式2において、 $R^2$ は水素原子あるいはメチル基であり、好ましくは水素原子である。Arは置換基を持って構わないアリール基であり、特に限定はされないが、以下のような基が例示される。

$C_6H_5-$ 、o, m, p- $(CH_3)C_6H_4-$ 、2, 6- $(CH_3)_2C_6H_3-$ 、  
2, 4- $(CH_3)_2C_6H_3-$ 、2, 4, 6- $(CH_3)_3C_6H_2-$ 、o, m, p- $ClC_6H_4-$ 、2, 6- $Cl_2C_6H_3-$ 、2, 4- $Cl_2C_6H_3-$ 、2, 4, 6- $Cl_3C_6H_2-$ 、o, m, p-(tert- $C_4H_9$ ) $C_6H_4-$ 、o, m, p- $(CH_3O)C_6H_4-$ 、Np-(Npはナフチル基)

Xは塩素、臭素、ヨウ素であり、好ましくは塩素、臭素である。

<モノマー>

本発明の重合体(I)の主鎖は限定されないが、ビニル系重合体が好ましい。構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエ

チレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。

【0014】

本発明の重合体(I)は、特に制限はないが、分子量分布、すなわち、ゲル

パーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

本発明の重合体(I)の数平均分子量は特に制限はないが、500~100000の範囲が好ましく、3000~40000がさらに好ましい。

重合体(I)のガラス転移点は、製造されるブロック共重合体の物性等から25℃以上であることが好ましい。

#### <重合体(I)の製造法>

重合体(I)を製造する方法としては特に限定されないが、制御ラジカル重合を用いることが好ましい。制御ラジカル重合としては、連鎖移動剤を用いる重合や近年開発されたリビングラジカル重合が挙げられ、後者が重合の制御の点から好ましい。

#### 【0015】

重合体(I)の末端にそれぞれ一般式1及び2で表される基を導入する方法は、特に限定されない。一般式1の基を導入する方法としては、一般式1の基を持つ開始剤を用いて重合する方法、一般式1以外の官能基を持つ開始剤を用いて重合した後に官能基変換で一般式1の基を導入する方法等が挙げられる。一般式2の基は、スチレン系のモノマーを重合する方法、スチレン系以外のモノマーを重合した後にスチレン系のモノマーを添加して重合させる方法等が挙げられる。

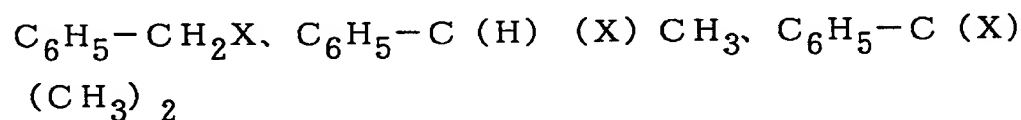
#### <リビングラジカル重合>

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(M

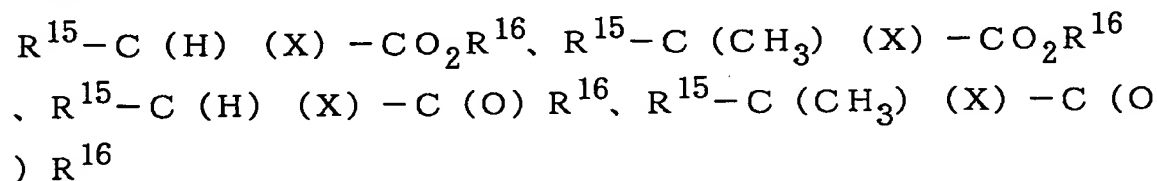
acromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995、117、5614、Macromolecules 1995、28、7901、Science 1996、272、866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995、28、1721を参照)。これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い( $M_w/M_n=1.1\sim 1.5$ )重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。そして、原子移動ラジカル重合という名称が示す通り、重合体の成長末端には通常は開始剤由来のハロゲン基が存在する。

#### <開始剤>

原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、

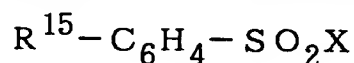


(ただし、上の化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 $\text{R}^{15}$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6のアリ

ール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 $R^{16}$  は炭素数 1～20 の一価の有機基を表す。)



(上記の各式において、 $R^{15}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素)

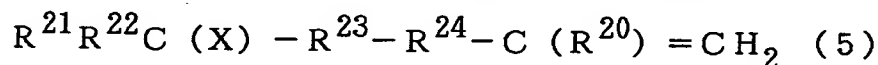
等が挙げられる。

【0016】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。これらの官能基を持つ開始剤から製造された重合体に対し、後に述べる各種の方法により一般式 1 の基を導入して重合体 (I) を製造し、リビングカチオン重合系に添加すると様々な官能基を末端に持つブロック共重合体が容易に得られる。

【0017】

アルケニル基を有する開始剤を用いると、一般式 1 の基を末端に有する重合体 (I) が容易に得られる。アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式 5 に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 $R^{20}$  は水素原子あるいは炭素数 1～20 の炭化水素基、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  は水素、または、炭素数 1～20 の一価のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^{23}$  は、 $-C(O)O-$  (エステル基)、 $-C(O)-$  (ケト基)、または  $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$  フェニレン基、 $R^{24}$  は直接結合、または炭素数 1～20 の二価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、X は塩素、臭素、またはヨウ素)

これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始す

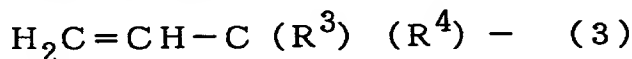
る。

【0018】

[illegible]

**【 0 0 1 9 】**

アルケニル基としては、上述したようにリビングカチオン重合の成長末端が付加するが重合はしにくい末端が好ましく、一般式 3 :

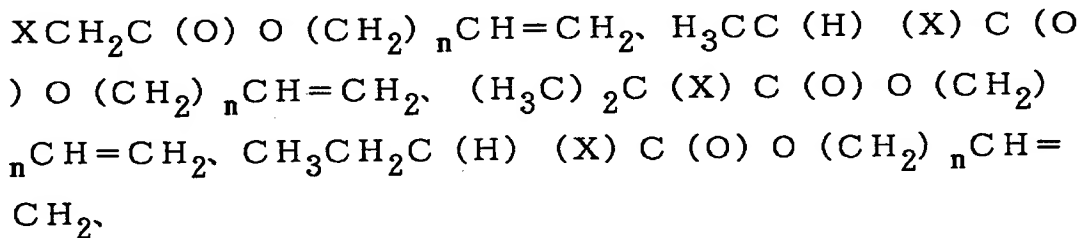


(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は同じでも異なってもよく、水素原子あるいは一価の有機基である)

で示される基が好ましい。

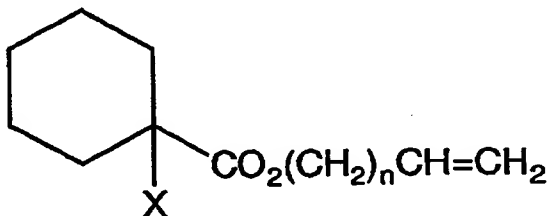
【0 0 2 0】

一般式 5 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



【0 0 2 1】

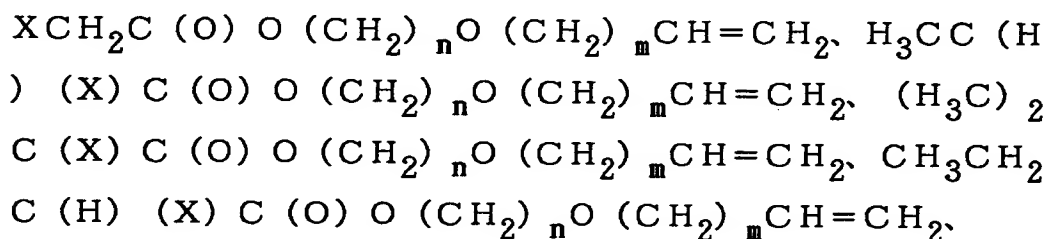
【化 1】





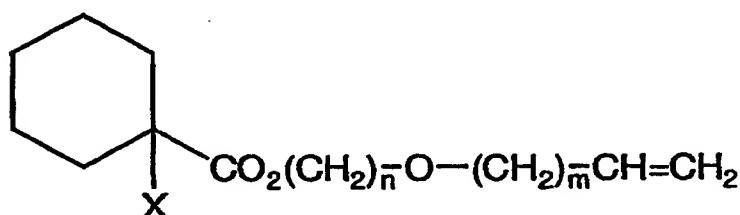
【0022】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数。好ましくはnは1～20の整数。)



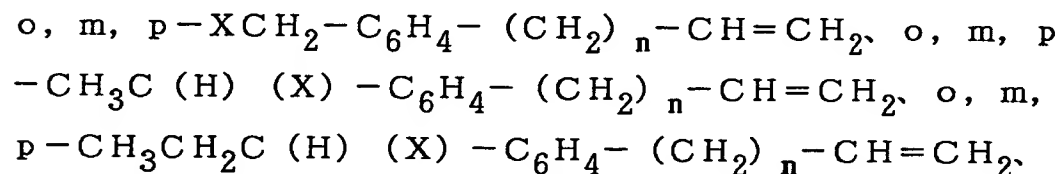
【0023】

【化2】

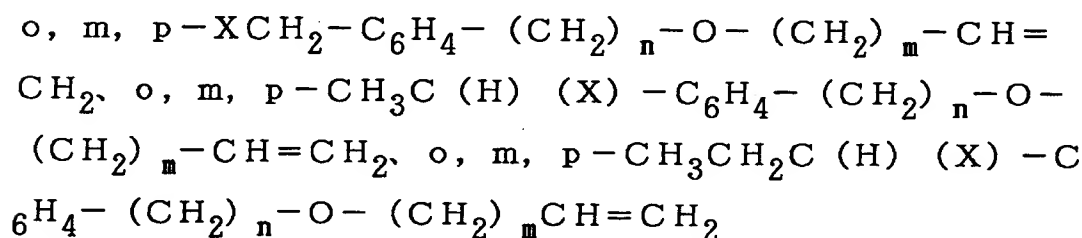


【0024】

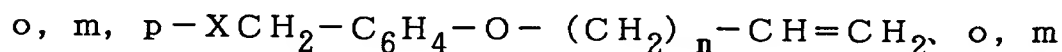
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数。好ましくはmは1～20の整数。)

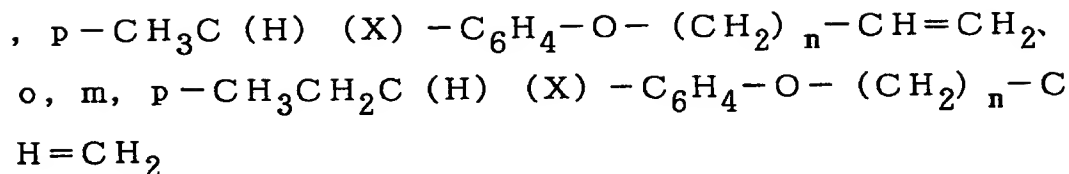


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数。好ましくはnは1～20の整数。)

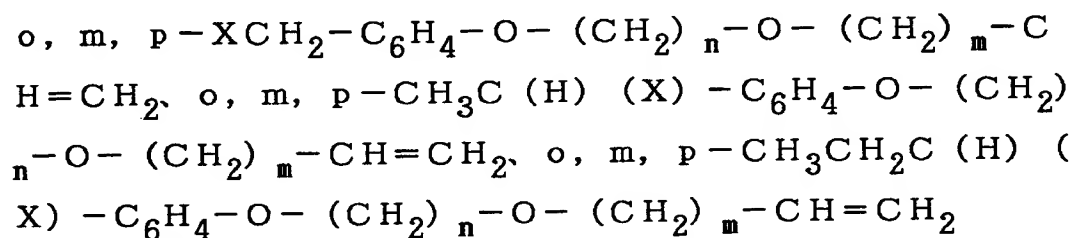


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数。好ましくはmは1～20の整数。)



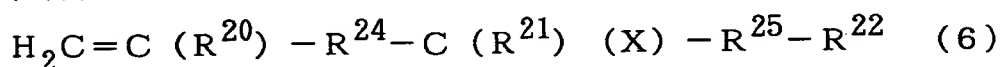


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数。好ましくはnは1~20の整数。)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数。好ましくはmは1~20の整数。)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式6で示される化合物が挙げられる。

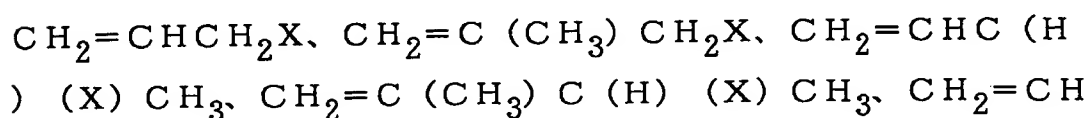


(式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>24</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>25</sup>は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R<sup>24</sup>は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R<sup>25</sup>としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R<sup>24</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>25</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0025】

一般式6の化合物を具体的に例示するならば、



$C(X)(CH_3)_2$ ,  $CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5$ ,  $CH_2=CH$   
 $C(H)(X)CH(CH_3)_2$ ,  $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$ ,  $C$   
 $H_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$ ,  $CH_2=CHCH_2C(H)(X)$   
 $-CO_2R$ ,  $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ ,  $CH_2$   
 $=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ ,  $CH_2=CH(CH_2)_8C$   
 $(H)(X)-CO_2R$ ,  $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$ ,  $C$   
 $H_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ ,  $CH_2=CH(CH_2)$   
 $_3C(H)(X)-C_6H_5$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)

等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0026】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば

$o-$ ,  $m-$ ,  $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$ ,  $o-$ ,  
 $m-$ ,  $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数。好ましくはnは1~20の整数。)

等である。

【0027】

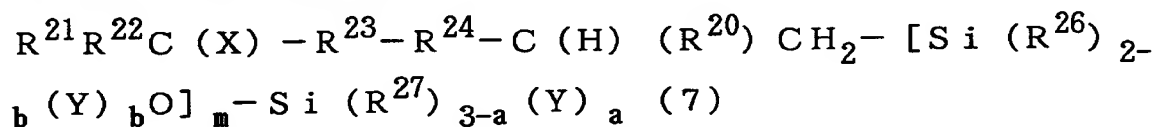
アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

また、アルケニル基を持つ開始剤から製造された重合体はそれ自身が重合体(I)となるが、成長末端も保持している。この成長末端はラジカル重合の成長末端としてだけでなく、この重合体(I)が添加されるリビングカチオン重合の開始剤と成りうる場合がある。この場合、本発明の狙いとする重合体同士の結合以外に、望まざる重合反応が起こる可能性がある。これを避けるために

、この成長末端（多くの場合、ハロゲン基）を、アルカリ処理などで除去しても構わない。

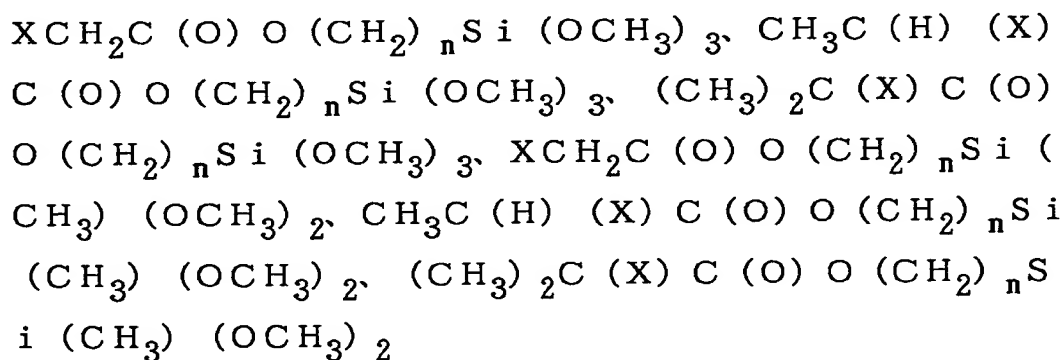
【0028】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式 7 に示す構造を有するものが例示される。

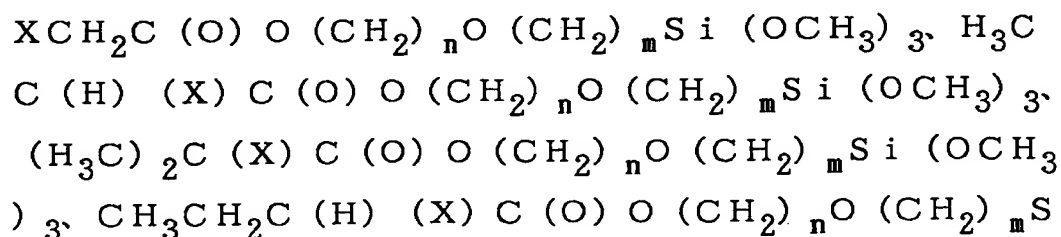


（式中、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $X$ は上記に同じ。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(R')_3SiO-$  ( $R'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^{26}$  または  $R^{27}$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$  が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0～19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする）

一般式 7 の化合物を具体的に例示するならば、



（上記の各式において、 $X$  は塩素、臭素、ヨウ素、 $n$  は 0～20 の整数、）



$i(\text{OCH}_3)_3, \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, \text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

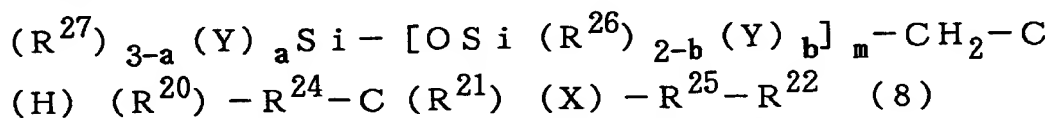
$o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

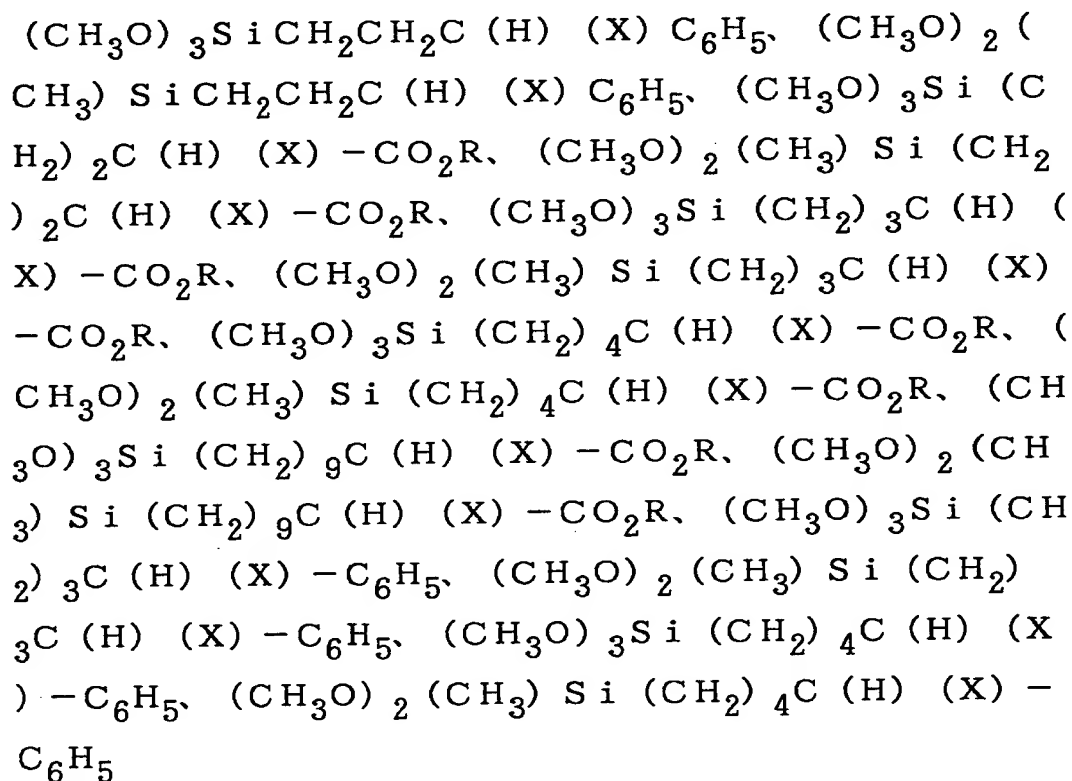
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式8で示され

る構造を有するものが例示される。



(式中、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

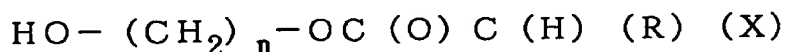


(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $R$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)

等が挙げられる。

【0029】

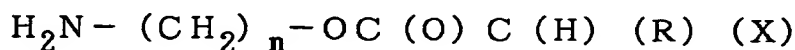
ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $R$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20

のアラルキル基、 $n$ は1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

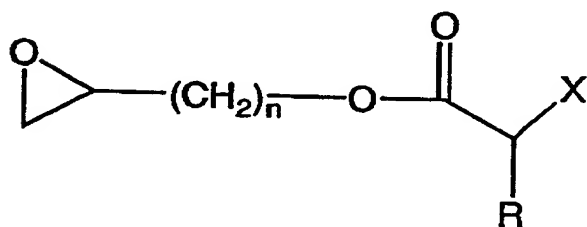


(上記の各式において、 $\text{X}$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $\text{R}$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 $n$ は1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0030】

【化3】



【0031】

(上記の各式において、 $\text{X}$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $\text{R}$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、 $n$ は1～20の整数)

<モノマー>

本発明の制御ラジカル重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に述べたものを用いることができる。

【0032】

末端に一般式2で表される基を導入するためには、限定はされないが、最終的に一般式4で表されるモノマーを重合させることが好ましい。もともと、一般式4で表されるモノマーを重合させている場合は、そのままよいが、その他のモノマーを重合させている場合には、重合の終了時点で、一般式4で表されるモノマーを添加する必要がある。

### ＜触媒＞

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、1価及0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン (TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ) も、触媒として好適である。

### ＜溶媒、温度＞

上記原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～15



0℃の範囲である。

#### <末端変換方法>

開始剤として、一般式 1 以外の官能基を持つ開始剤を用いた場合は、何らかの変換反応により、一般式 1 で表される基に変換して重合体 (I) が製造される。

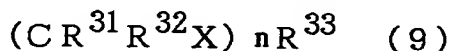
#### 【0033】

この変換方法は特に限定されないが、以下のような方法が例示される。

官能基を持つ開始剤としては、既に述べたようなものが利用できるが、好ましくは水酸基である。この水酸基を変換する方法には、様々なものがあり、特に限定されないが、一般式 1 で表される基と水酸基と、反応しうる基を併せ持つ化合物を利用する方法が挙げられる。水酸基と反応しうる基としては、イソシアネート基やイソチオシアネート基などが挙げられる。これらの基と一般式 1 で表される基を併せ持つ化合物としては、アリルイソシアネートやアリルイソチオシアネート等が挙げられる。

#### <リビングカチオン重合>

本発明において、上述した重合体 (I) を添加することによりブロック共重合体を製造するリビングカチオン重合は、下記一般式 9 で表わされる化合物の存在下に、カチオン重合性単量体を重合させるものである。



(式中 X はハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  はそれぞれ水素原子または炭素数 1～6 の 1 価炭化水素基で  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  は同一であっても異なっても良く、 $R^{33}$  は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、n は 1～6 の自然数を示す。)

このリビングカチオン重合の成長末端が重合体 (I) の一般式 1 の基に付加する一方、重合体 (I) の一般式 2 の基は、リビングカチオン重合の開始剤となり、この結果として、マルチブロック共重合体が製造される。

#### <モノマー>

本発明のリビングカチオン重合に用いられるモノマーは特に限定されないが

、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、アセナフチレン等の単量体が例示できる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。以下にモノマーの具体例を例示するが、これらの内では、生成する共重合体の物性面からイソブチレンが好ましい。

【0034】

脂肪族オレフィン系単量体としては、イソブチレン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

【0035】

ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ) プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ) ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

【0036】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

<開始剤>

上記一般式9で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式9の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

【0037】

(1-クロル-1-メチルエチル) ベンゼン  $[C_6H_5C(CH_3)_2Cl]$ 、1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル) ベンゼン  $[1, 4-C(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl]$ 、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル) ベンゼン  $[1, 3-C(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl]$ 、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル) ベンゼン  $[1, 3, 5-(C(CH_3)_2)_3C_6H_3]$ 、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル) ベンゼン  $[1, 3-(C(CH_3)_2Cl)_2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3]$ 。

【0038】

これらの中でも特に好ましいのはビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン  $[C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2]$  である[なおビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼンは、ビス（ $\alpha$ -クロロイソプロピル）ベンゼン、ビス（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。これは2官能開始剤であり、これから重合を開始すると両末端が成長末端となる重合体を得られ、重合体（I）と反応させることにより、容易にマルチブロック共重合体を得られる。

【0039】

また、本発明においては、上記の開始剤を用いず、あるいは併用して、重合体（I）を開始剤として用いても構わない。この場合は、重合体（I）の一般式2で表される基からリビングカチオン重合が開始し、そのリビングカチオン重合の成長末端が、重合体（I）の一般式1で表される基に付加することによりマルチブロック共重合体が製造される。この重合体（I）のみを開始剤として用いる場合、原理的には成長末端の数と付加されるアルケニル基の数が等しいので無限に伸びたマルチブロック共重合体となる。

<触媒>

リビングカチオン重合に際し、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $TaCl_5$ 、 $VCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； $Et_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 $BCl_3$ 、 $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式12で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～60モル当量の範囲である。

<電子供与体成分>

リビングカチオン重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

#### 【0040】

各成分の使用量は目的とする重合体の特性によって適宜設計することが可能である。まずイソブチレン系単量体及びイソブチレンとは別種のカチオン重合性単量体と一般式9で表わされる化合物のモル当量関係によって、得られる重合体の分子量が決定できる。通常得られるブロック共重合体の数平均分子量が20,000~500,000程度になるように設定される。

#### <重合条件>

本発明は必要に応じて溶剤中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なくどれでも使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,2,5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらの中では、トルエン混合溶媒が、環境に対する安全性と重合物性等から好ましい。また、炭素数3~8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素も好適に使用できる。この具体例としては、例えば、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン

、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、イソブチレン系ブロック共重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好ましく使用できる。

#### 【0041】

これらの溶剤は、ブロック共重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。

溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1~50wt%、好ましくは5~35wt%となるように決定される。

#### 【0042】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃~-80℃である。

#### ＜重合体（I）添加＞

重合体（I）のリビングカチオン重合系への添加時期は特に限定されないが、目的に合ったマルチブロック共重合体を製造するために適正化が必要である。例えば、既に述べたように重合初期から開始剤として添加する方法、重合中に添加する方法、重合が終了した時点で添加し、その時あるいはその後に再びカチオン重合性のモノマーを添加する方法などが挙げられる。重合終了時点と

は、好ましくは90%以上のモノマーが重合した時点であり、更に好ましくは99%以上の時点である。この後、重合体(I)を添加すると、それだけではマルチブロックにならないので、再びカチオン重合性のモノマーを添加する必要がある。この添加の時期は、あまり遅すぎると、重合体(I)の一般式2の末端が直接一般式1の末端に付加してしまう可能性もあるので、注意が必要である。

#### 【0043】

重合体(I)を添加する量は、特に限定されないが、リビングカチオン重合の成長末端の数と、それが付加する重合体(I)の一般式1で示される末端の数が一致することが好ましい。重合体(I)を最初から開始剤として用いる場合は、既に述べたように原理的に一致するが、他の開始剤を用いた場合には、その分だけ成長末端の方が上回ることになる。よって、目的とするマルチブロック共重合体に応じてその比を調整することが好ましい。

#### 【0044】

重合体(I)の添加は、そのまま添加しても構わないし、リビングカチオン重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

#### <用途>

#### <熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるマルチブロック共重合体は、既存のスチレン系エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

#### <耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるマルチブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与

できる耐衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。また、イソブチレン系重合体に基づくガスバリア性向上も期待できる。

## 【0045】

本発明のマルチブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系単量体70～100重量%とこれらのビニル系単量体と共重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および（または）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体など0～30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

## 【0046】

本発明のマルチブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

## 【0047】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリル系グラ



フト共重合体、アクリル-シリコン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウオラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0048】

【発明の効果】

本発明によれば、リビングカチオン重合による重合系に一方の末端にアルケニル基を有し、もう一方の末端にリビングカチオン重合の開始剤となる基を有する重合体を添加することにより、容易にこれらの重合体が結合したマルチブロック共重合体を得られる。また、添加される重合体を制御ラジカル重合により製造することにより、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたマルチブロック共重合体を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とカチオン重合ポリマーとのマルチブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、一方の末端にアルケニル基を有し、もう一方の末端にリビングカチオン重合の開始剤となりうる基を有するブロック共重合体（I）をリビングカチオン重合系に添加することによりマルチブロック共重合体を容易に製造するものである。更に、該ブロック共重合体（I）は制御ラジカル重合を利用することにより、容易に分子量が制御されて製造され、結果として、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたブロック共重合体を得られる。

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

特平10-151571

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社